

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 716 060 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(51) Int. Cl.⁶: **C06D 5/06, C06B 31/00**

(21) Anmeldenummer: **95116147.0**

(22) Anmeldetag: **13.10.1995**

(54) **Gaserzeugende Mischung**

Gas generating mixture

Mélange générateur de gaz

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE

(30) Priorität: **25.11.1994 DE 4442037**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:

- Bucerius, Klaus Martin, Dr.
D-76229 Karlsruhe (DE)
- Engel, Walter, Dr.
D-76327 Wöschbach (DE)
- Schmid, Helmut
D-76131 Karlsruhe (DE)
- Eisenreich, Norbert, Dr.
D-76327 Pfinztal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-95/04672

WO-A-95/19944

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 716 060 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator und gegebenenfalls einem Kühlmittel.

Gaserzeugende Mischungen der vorgenannten Art - auch Gasgeneratorsätze genannt - zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Verbrennung eine hohe Gasausbeute (>14 mol/kg) ermöglichen. Sie werden für aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme, Feuerlöscheinrichtungen sowie für unempfindliche Festtreibstoffe für Raketen- und Rohrwarantriebe eingesetzt. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert. Viele im Einsatz befindliche Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Bei Airbag-Systemen wurden zunächst gaserzeugende Mischungen auf der Basis von Natriumazid eingesetzt und erprobt, das jedoch wegen seiner Toxizität und der entstehenden Feststoffpartikel problematisch ist. Ähnliche Probleme ergeben sich auch bei den sogenannten Hybrid-Gasgeneratoren, bei denen Nitramine oder Perchlorate eingesetzt werden.

Es hat deshalb nicht an Anstrengungen gefehlt, insbesondere ungiftige Ausgangsverbindungen bereitzustellen. Hierzu zählen vor allem stickstoffreiche und kohlenstoffarme Brennstoffe, wie TAGN, NIGU und NTO. Besonders gute Ergebnisse konnten mit Diguandinium 5,5'-azotetrazolat (GZT) erzielt werden (DE 41 08 225). Sowohl die Ausgangsmischung, als auch die entstehenden Gase sind weitgehend ungiftig und bestehen zum überwiegenden Teil aus Stickstoff. Auch zeigt diese Substanz ein gutes Abbrandverhalten. Nachteilig ist allerdings auch hierbei die Tatsache, daß die CO- und NO_x-Problematik simultan gelöst werden muß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine gaserzeugende Mischung vorzuschlagen, die selbst und deren Verbrennungsprodukte ungiftig sind und die bei hoher Abbrandgeschwindigkeit eine lange Lebensdauer und Funktionstüchtigkeit auch unter extremen Einsatzbedingungen aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Brennstoff aus einer Mischung aus Kupfertetrammindinitrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und einem eine große Sauerstoff-Reaktionsfähigkeit aufweisenden, pulverförmigen Metall oder Halbmetall bzw. Legierung derselben besteht.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagene anorganische Brennstoff-Mischung bietet den Vorteil, daß bei der Verbrennung keine CO₂- bzw. CO-Schadgase entstehen. Durch die Verwendung des Metallpulvers läßt sich das Abbrandverhalten der Reaktionsmischung in weiten Bereichen einstellen. Bei der Verbrennung baut sich der Maximaldruck innerhalb weniger Millisekunden auf, wobei ferner die Verbrennungstemperatur relativ niedrig liegt, so daß insbesondere bei Airbag-Systemen auch thermisch empfindliche Sackmaterialien nicht

gefährdet werden.

Das Metallpulver ist vorzugsweise amorphes Bor in einer Korngröße $< 20 \mu\text{m}$.

In weiterhin bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß der Oxidator ein basisches Kupfernitrat, nämlich $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist.

Der vorgeschlagene Oxidator zeichnet sich dadurch aus, daß er nicht hygroskopisch ist und damit die Mischung auch unter feuchten Umgebungsbedingungen lange funktionstüchtig bleibt. Ferner trägt dieser Oxidator zu einer relativ niedrigen Verbrennungstemperatur bei. Dabei können gegebenenfalls zusätzlich noch Kühlmittel, wie Fe₂O₃-Pulver, zugesetzt werden, wobei zusätzlich dessen oxidative Eigenschaften in der Reaktionsmischung genutzt werden können (EP 0 536 525).

Eine in der Praxis bewährte Mischung zeichnet sich dadurch aus, daß sie aus Bor, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und der Zusammensetzung 3,65/69,33/27,02 Mass-% besteht.

Beispiel:

Es wird eine Mischung bestehend aus amorphem Bor, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 3,65 : 69,33 : 27,02 Mass-% hergestellt. Diese Formulierung wird bezüglich ihres Anzünd- und Verbrennungsverhaltens experimentell in der ballistischen Bombe untersucht. Dabei wird das beigefügte Druckverlaufdiagramm erhalten. Das Diagramm zeigt, daß die Mischung gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzt. Bei einer Ladedichte von $0,1 \text{ g/cm}^3$ liegt der maximale Druck im Bereich von 55,2 MPa, der nach etwa 23,8 ms erreicht wird ($t_{(\text{pmax})} = 23,8 \text{ ms}$). Die Druckanstiegszeit zwischen 30 bis 80 % des Maximaldrucks t_{30-80} beträgt 1,76 ms. Durch Strahlungsmessungen wurde eine Verbrennungstemperatur von 2000 K ermittelt. Die in einer kalorimetrischen Bombe entwickelten Gase bestanden zu 99,05 Vol.-% aus N₂ und wiesen nur 10 ppm NH₃ auf.

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator und gegebenenfalls einem Kühlmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff aus einer Mischung aus Kupfertetrammindinitrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und einem eine große Sauerstoff-Reaktionsfähigkeit aufweisenden, pulverförmigen Metall oder Halbmetall bzw. Legierungen derselben besteht.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbmetallpulver amorphes Bor ist.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver Mg oder Al ist.
4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

- net, daß das Metallpulver eine Korngröße kleiner 20 µm aufweist.
5. Mischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist. 5
 6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Bor, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und der Zusammensetzung 3,65/69,33/27,02 Mass-% besteht. 10
 7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz oder teilweise aus Fe_2O_3 besteht. 15
2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métalloïde pulvérulent est du bore amorphe.
 3. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal pulvérulent est du Mg ou du Al.
 4. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal pulvérulent présente une taille granulométrique inférieure à 20 µm.
 5. Mélange selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'oxydant est du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Claims

1. A gas generating mixture comprising a fuel, an oxidiser and optionally a coolant, characterized in that the fuel consists of a mixture of copper tetraammoniumdinitrate $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ and a powdered metal, semi-metal or alloy having a large ability to react with oxygen. 20
 2. A mixture according to claim 1, characterized in that the semi-metal powder is amorphous boron.
 3. A mixture according to claim 1, characterized in that the metal powder is Mg or Al. 30
 4. A mixture according to claim 1, characterized in that the metal powder has a grain size smaller than 20 µm. 35
 5. A mixture according to claim 4, characterized in that the oxidiser is $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.
 6. A mixture according to any of claims 1 to 5, characterized in that it consists of boron, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ with equalized oxygen balance and a composition by mass % 3.65/69.33/27.02. 40
 7. A mixture according to any of claims 1 to 6, characterized in that the coolant consists wholly or partially of Fe_2O_3 . 45
6. Mélange selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste en du bore de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ avec un bilan d'oxygène équilibré et d'une composition de 3,65/ 69,33/ 27,02 % en masse.
 7. Mélange selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'agent réfrigérant consiste entièrement ou en partie de Fe_2O_3 .

Revendications

1. Mélange générateur de gaz composé d'un combustible, d'un oxydant et, le cas échéant, d'un agent réfrigérant, caractérisé en ce que le combustible consiste d'un mélange composé de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ et d'une poudre d'un métal ou d'un métalloïde ou d'un alliage de ceux-ci présentant une forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène. 50 55

